

AOT 微乳体系中纳米银的可控合成及其紫外-可见光谱研究

张万忠^{1,2}, 乔学亮^{2*}, 罗浪里², 陈建国²

1. 南方医科大学药学院, 广东 广州 510515

2. 华中科技大学材料学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

摘要 在以琥珀酸二异辛酯磺酸钠(AOT)为表面活性剂、环己烷为连续相形成的 W/O 型微乳体系中, 用增溶于微乳液水核中的 AgNO_3 为银源、水合肼为还原剂制备了纳米银溶胶, 利用 UV-Vis 光谱分析了 AgNO_3 的浓度、AOT 的浓度、还原剂的种类和水与表面活性剂的物质的量比(W)等参数对形成粒子数量及平均粒径的影响, 为纳米银粒子的可控合成和纳米银的 UV-Vis 光谱解析提供了新的依据。研究表明, 适当增大 AgNO_3 的浓度, 有利于形成粒径较小的纳米银粒子; W 值增大, 形成粒子的平均粒径和粒子数量明显增加。和 NaBH_4 相比, 水合肼在反胶束中的溶解性能较好, 有利于微乳液反胶束中 Ag^+ 的还原。增大 AOT 的浓度, 在一定范围内胶束对反应物的增溶能力增强, 胶束的半径也相应减小, 有利于形成数量较多、平均粒径较小的纳米银粒子。

关键词 纳米银; AOT 微乳液; 可控合成; UV-Vis 光谱

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)03-0789-04

引言

纳米银是在电磁学、生物传感器和催化合成等领域具有重要用途的纳米材料, 其常用的制备方法是液相还原法^[1]。这种方法适宜于快速制备粒径较大的银纳米材料, 但对形成粒子的粒径调控能力较差, 获得的纳米银具有较宽的粒径分布。微乳液是以不溶于水的有机溶剂为分散介质, 以水溶液为分散相的分散体系, 这种分散体系是一种分布均匀、透明、各向同性的热力学稳定体系。反胶束是指微乳液中表面活性剂在非水溶液中定向排列而自发形成的分子聚集体, 反胶束的液滴或称“水池”的大小处于纳米数量级, “水池”的直径可控制在几纳米到几十纳米之间, 是微乳液法合成纳米材料理想的反应场所, 因此 Taleb 等^[2]将反胶束称为反胶束微反应器。又由于反胶束在一定条件下具有尺寸可控且尺寸稳定等特性, 即使在碰撞下胶束间发生了融合也能重新裂分, 从这个角度而言, 反胶束又是“智能微反应器”。琥珀酸二异辛酯磺酸钠(AOT)是形成反相微乳体系理想的表面活性剂, 形成微乳液时不需要添加助表面活性剂, 因此制备单分散、小尺寸纳米银粒子时常采用这一表面活性剂形成的微乳体系^[3-5]。

纳米银具有独特的光谱特性, 一些研究者研究过纳米银粒子的表面增强喇曼光谱^[6]和共振散射光谱^[7], 为纳米银在相关领域中的应用奠定了基础。纳米银的共振吸收光谱发生在 UV-Vis 区域, 它与形成粒子的数量和粒径大小有直接的关系, 还取决于纳米银粒子与反应介质之间的相互作用^[4]。不同反应体系下制备的纳米银溶胶其 UV-Vis 光谱有所不同, 文献报道过聚丙烯酰胺体系中制备的纳米银的光谱特性^[8], 也发现外加表面活性剂^[9]或电解质^[10]对纳米银的吸收光谱有显著影响。本文利用 AOT-环己烷微乳体系制备纳米银溶胶, 研究纳米银形成过程中的 UV-Vis 光谱行为, 包括 AOT 浓度、前驱体浓度、还原剂种类和水与表面活性剂的物质的量之比(W)等因素对纳米银 UV-Vis 光谱的影响, 获得了控制合成纳米银溶胶的适宜条件, 为纳米银粒子的可控合成和纳米银的 UV-Vis 光谱解析提供了新的依据。

1 实验过程

1.1 原料与试剂

表面活性剂, AOT(美国 Alfa 公司产品, 96.0%); 连续油相, 环己烷; 分散相, 硝酸银(AgNO_3 , 湖北鑫银公司提供, 纯度 99.99%) 和水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 或硼氢化钠

收稿日期: 2007-11-26, 修订日期: 2008-03-02

基金项目: 教育部高校博士点基金项目(20050487011)资助

作者简介: 张万忠, 1965 年生, 南方医科大学药学院副教授 e-mail: zhangwz998@126.com

*通讯联系人 e-mail: xueliangq@163.com

(NaBH_4) 的水溶液。所有试剂如无特别标明均为分析纯试剂, 购于中国医药集团上海化学试剂公司。AOT 使用前按文献^[11]的方法进行二次提纯, 其他试剂未经提纯, 直接使用。

1.2 纳米银的制备与表征

取二次提纯的 AOT 样品溶于环己烷中配成一定物质的量浓度的 AOT 溶液, 常温下取 20 mL 该溶液两份在恒温磁力搅拌器上高速搅拌, 在水对表面活性剂的物质的量之比 (W) 等于 15 时, 向两份试液中分别滴加一定物质的量浓度、等体积的 AgNO_3 溶液和水合肼溶液 (2.2 小节为水合肼和 NaBH_4 溶液), 继续搅拌 30 min 可形成分别含 AgNO_3 以及水合肼的反相微乳液。将含有水合肼的微乳液缓慢滴加入中速搅拌的 AgNO_3 微乳液中, 滴加完毕后, 再持续搅拌 15 min 使反应完全。

采用 Tecnai G2 20 型透射电子显微镜 (荷兰 FEI 公司) 测定纳米银粒子的形貌和粒径, 加速电压为 200 kV。取几滴银溶胶滴加于覆有碳膜的铜网网格上, 然后将铜网置于室温下的真空环境中干燥 30 min, 待溶剂挥发后用透射电镜观察纳米银粒子的形貌。利用 Image Pro Plus 图像分析软件对电镜显微图片中的粒子数及粒子粒径进行统计分析。采用 UV-2550 紫外-可见分光光度计 (日本 Shimadzu 公司) 测试纳米银溶胶的共振吸收光谱, 容器为 1 cm 光程的石英样品池。

2 结果与讨论

2.1 AgNO_3 浓度对纳米银形成的影响

最大吸收峰对应的吸收波长依赖于银离子的起始浓度。图 1 是在不同的 AgNO_3 浓度下制备的纳米银的 UV-Vis 光谱。当 AgNO_3 浓度从 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大到 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 形成粒子的共振峰强度依次增大, 表明增大微乳体系中前驱体的浓度, 有助于获得更多的纳米银粒子。当 AgNO_3 浓度较低时 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 纳米银的共振吸收不明显, 表明体系中银离子的还原不完全。 AgNO_3 浓度增加至 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 形成粒子产生规则的共振吸收峰, 其峰形较宽 (半峰宽较大)、吸收强度较大, 表明形成了大量的纳米银粒子, 并且形成粒子的粒径较小。当 AgNO_3 浓度继续增加至 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 纳米银粒子的等离子共振峰的半峰宽减小、最大吸收峰发生红移, 意味着形成粒子的平均尺寸增

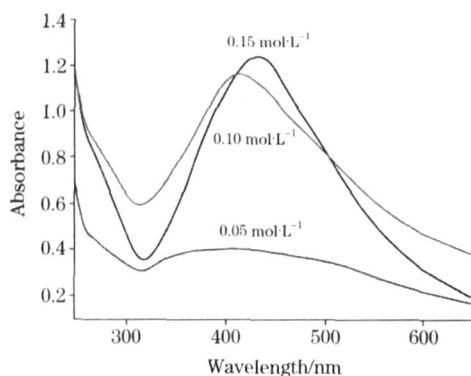


Fig 1 UV-Vis spectra of silver nanoparticles showing the effect of the concentration of AgNO_3

大^[12, 13]。如果继续增大 AgNO_3 浓度, 体系中产生的纳米银粒子极易发生团聚^[14], 形成大尺寸的纳米银颗粒并很快从微乳体系中沉降出来。

上述现象说明, 前驱体 AgNO_3 的浓度对纳米银粒子的制备具有明显的影响。当 AgNO_3 浓度较低时, 增大 AgNO_3 的浓度有利于形成数量较多的、粒径较小的纳米银粒子。因为此时 AgNO_3 浓度的增加, 促使微乳体系中反胶束之间的物质交换速率增大, 促使纳米银成核速率显著增大, 远远超过纳米晶体的生长速率, 从而短时间内形成了大量的、粒径较小的纳米粒子, 这些高比表面积细小粒子极易吸附 AOT 分子, 从而阻止了粒子之间的可能团聚。因此, 该条件下形成的纳米粒子在溶胶体系中非常稳定。继续增加 AgNO_3 的浓度, 体系中形成的纳米银微粒数量迅速增加, 微粒之间的碰撞频率急剧上升, 从而部分甚至全部抵消 AOT 分子膜对形成粒子的保护作用, 导致粒子之间发生聚集形成大尺寸的纳米颗粒并从溶胶中沉降出来。

2.2 还原剂对纳米银形成的影响

在 AOT 微乳体系中制备纳米银常用的还原剂为水合肼和 NaBH_4 , 图 2 研究了这两种还原剂对纳米银粒子形成的影响。在其他条件不变的情况下, NaBH_4 和水合肼还原 Ag^+ 所得纳米银的 UV-Vis 光谱形状明显不同。水合肼还原所得纳米银的等离子共振吸收谱带较窄, 强度很大, 说明水合肼还原获得了数量较多、粒径较大的纳米银粒子。 NaBH_4 还原所得纳米银的吸收谱带较宽, 吸收峰相对扁平, 表明 NaBH_4 还原不仅获得的纳米银粒子粒径较小, 而且形成粒子的数量也相对较少。因此, 从纳米银粒子的生成和 Ag^+ 的还原程度来看, 在 AOT 微乳体系中制备纳米银时水合肼作为还原剂更具优势。

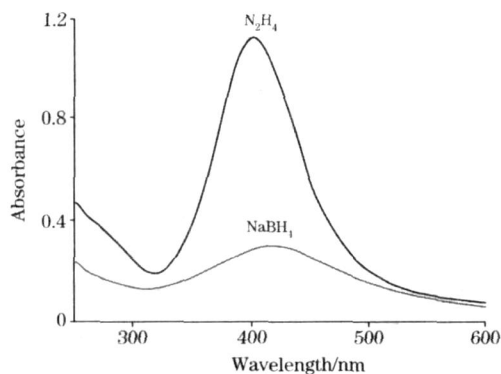


Fig 2 UV-Vis spectra of silver nanoparticles showing the effect of reducing agents

2.3 w 值对纳米银形成的影响

对一定浓度的表面活性剂形成的微乳体系而言, w 值代表 AOT 微乳体系中溶水量的大小, 对胶束的大小、形状以及界面强度都有明显的影响。如在 AOT/ 异辛烷/ 水形成的微乳体系中, 液滴半径同 w 值呈线性关系, 当 w 值为 4~50 时, 每个胶团含有 AOT 分子 35~1380 个, 流体力学半径为 2.5~18 nm^[15]。图 3 是 w 值改变时纳米银溶胶的 UV-Vis 光谱图。结果表明, 随着 w 值的增大, 银粒子的吸收峰强度

显著增大,共振谱带的半峰宽明显减小,同时,最大吸收的位置也有蓝移的趋势。由于银粒子共振吸收的半峰宽减小,此时尽管最大吸收峰发生蓝移,但并不表明形成粒子的粒径减小。如此相反,银粒子的平均粒径随体系中的溶水量增加(w 值增大)而明显变大^[5]。因此,单纯依据最大吸收峰的位置发生红移或蓝移来判断形成粒子的变化趋势并不妥当,这一判断标准必须在共振吸收的半峰宽相同或相近的情况下才具有适用性。也就是说,应综合考虑共振吸收峰的半峰宽和最大吸收峰的位置两种因素。一般情况下,依据 UV-Vis 光谱讨论形成粒子的粒径时,半峰宽的大小比最大吸收峰的位置更为重要^[4]。

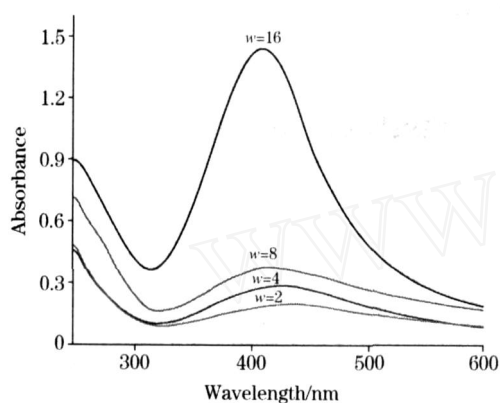


Fig 3 UV-Vis spectra of silver nanoparticles showing the effect of the molar ratio of water to AOT

2.4 AOT 浓度对纳米银形成的影响

适当的 AOT 浓度有利于形成形状均一的球形胶束,为纳米银的形成提供尺寸合适的纳米反应器,促使胶束间溶质的交换和纳米银的形核、长大等过程顺利进行,从而获得平均粒径较小、尺寸分布较窄的纳米银粒子。图 4 反映了 AOT-环己烷微乳体系中胶束浓度的这种影响作用。结果表明,纳米银溶胶的 UV-Vis 光谱随 AOT 浓度的变化呈现出明显的不同。在 $0.05 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的浓度区间,增大 AOT 的浓度,纳米银的共振吸收明显增强,吸收峰的半峰宽也有增大的趋势,表明形成粒子的数量增加、粒径变小;继续增加 AOT 浓度至 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则吸收峰的半峰宽明显增大,共振吸收的强度也大大降低,表明在较高的 AOT 浓度下形成粒子的平均粒径较小^[16]。

AOT 浓度较低时,形成的 AOT 胶束数量较少,每一个

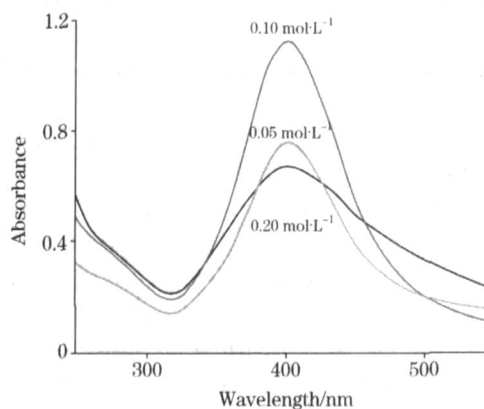


Fig 4 UV-Vis spectra of silver nanoparticles showing the effect of AOT concentration

胶束中聚集的 AOT 分子也较少,由此明显降低了微乳体系对反应物的增溶能力。增大 AOT 的浓度,微乳体系对反应物的增溶能力增强,由此促使了胶束间的物质交换,形成粒子的数量明显增多。同时 AOT 的浓度的增大相当于减小了体系的 w 值,因此,形成粒子的粒径同时减小。继续增大 AOT 的浓度, w 值进一步减小,因而显著降低了微乳体系中微液滴的尺寸,有利于形成颗粒尺寸更小的纳米银粒子。然而,过高的 AOT 浓度将改变 AOT 分子在微乳液中的集聚状态,进而影响微水池之间物质的相互交换,不利于纳米银粒子的形成,也不利于生产成本的控制。

3 结 论

在一定的浓度范围内,增大 AgNO_3 的浓度有利于形成更多的、粒径更小的纳米银粒子,适宜的 AgNO_3 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。当 AgNO_3 的浓度过高时,形成粒子之间容易发生聚集形成大尺寸的纳米颗粒。水合肼在反胶束中的溶解性能较好,更有利于微乳液中 Ag^+ 的还原,形成粒子的共振吸收强度较大,半峰宽较窄。纳米银的吸收光谱强度随 w 值的增大而增大。 w 值增大,纳米反应器的水核半径增大,胶束中增溶的前驱体的物质的量明显提高,因此,形成粒子的平均粒径和粒子数量明显增加。AOT 的浓度较小时增大 AOT 的浓度,体系对反应物的增溶能力有所提高,胶束的半径也有所减小。继续增大 AOT 的浓度,微乳液胶束的尺寸减小,形成粒子的共振吸收峰半峰宽明显增大。

参 考 文 献

- [1] SONG Yong-hui, LIANG Gong-ying, ZHANG Qiu-li, et al (宋永辉, 梁工英, 张秋利, 等). Rare Metal Materials and Engineering (稀有金属材料与工程), 2007, 36(4): 709.
- [2] Taleb A, Russier V, Courty A, et al. Appl. Surf. Sci., 2000, 162-163(1-4): 655.
- [3] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G. Mater. Sci. Eng., B, 2007, 142(1): 1.
- [4] Petit C, Lixon P, Pileni M P. J. Phys. Chem., 1993, 97(49): 12974.
- [5] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G. Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects, 2007, 299(1-3): 22.
- [6] SI Min-zhen, FANG Yan, PENG Jia-lin, et al (司民真, 方炎, 彭家林, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(5): 948.

- [7] ZHONG Fu-xin, JIANG Zhi-liang, LI Fang, et al (钟福新, 蒋治良, 李 芳, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2000, 20(5): 724.
- [8] QIN Ai-miao, JIANG Zhi-liang, LIU Qing-ye, et al (覃爱苗, 蒋治良, 刘庆业, 等). Chin. J. Anal. Chem. (分析化学), 2002, 30(10): 1254.
- [9] YUAN Wei-en, JIANG Zhi-liang, PAN Hong-cheng, et al (袁伟恩, 蒋治良, 潘宏程, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 920.
- [10] ZHENG Ai-guo, WANG Du-jin, XU Yi-zhuang, et al (郑爱国, 王笃金, 徐怡庄, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2003, 23(6): 1132.
- [11] Sheu E Y, Chen S H. J. Phys. Chem., 1988, 92(15): 4466.
- [12] He B L, Tan J J, Kong Y L, et al. J. Mol. Catal. A Chem., 2004, 221(1-2): 121.
- [13] Zheng M P, Gu M Y, Jin Y P, et al. Mater. Res. Bull., 2001, 36(5-6): 853.
- [14] Liz-Marzán L M, Lado-Tourino I. Langmuir, 1996, 12(15): 3585.
- [15] Koper G J M, Sager W F C, Smeets J, et al. J. Phys. Chem., 1995, 99(35): 13291.
- [16] Zhang W Z, Qiao X L, Chen J G. Chem. Phys., 2006, 330(3): 495.

Controllable Synthesis and UV-Vis Spectral Analysis of Silver Nanoparticles in AOT Microemulsion

ZHANG Wan-zhong^{1,2}, QIAO Xue-liang^{2*}, LUO Lang-li², CHEN Jian-guo²

1. School of Pharmaceutical Science, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China

2. State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Abstract Colloidal silver nanoparticles were synthesized in water-in-oil microemulsion using silver nitrate solubilized in the water core of a microemulsion as source of silver ions, hydrazine hydrate solubilized in the water core of another one as reducing agent, cyclohexane as the continuous phase, and sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) as the surfactant. The main factors affecting the formation of silver nanoparticles were systematically studied. Ultraviolet-visible (UV-Vis) spectra were used for analyzing the effects of reaction parameters, including the type of reducing agents, the molar ratio of water to surfactant and the concentration of AgNO_3 and AOT and so on, on the formation of silver nanoparticles. Original results for the controllable synthesis of silver nanoparticles were obtained when the synthesis proceeded in AOT-cyclohexane- AgNO_3 microemulsion. The UV-Vis spectra of silver sols formed in the microemulsion with various parameters were studied systematically. The results show that the amount and average size of the obtained nanoparticles obviously depend on the above parameters. When the concentration of AgNO_3 is lower, smaller silver nanoparticles are easy to form by increasing the concentration of AgNO_3 appropriately. The higher W value was found to form larger numbers of silver nanoparticles with larger particle size. Compared to the solubility of NaBH_4 in AOT reverse micelles, hydrazine hydrate is well soluble in these micelles, and thus it is favorable to reduce the silver ions solubilized in the water core of AOT-cyclohexane- AgNO_3 microemulsion. The increase in the concentration of AOT induces an increase in the number of AOT micelles and a decrease in the molar ratio of water to surfactant. As a result, the solubilization capacity of reactants in the micelles increases and the radii of the micelles decrease. That is to say, with the increase in AOT concentration, the amount of the formed nanoparticles increases and the average size of the particles decreases.

Keywords Nanosilver; AOT-based microemulsion; Controllable synthesis; UV-Vis spectra

(Received Nov. 26, 2007; accepted Mar. 2, 2008)

* Corresponding author